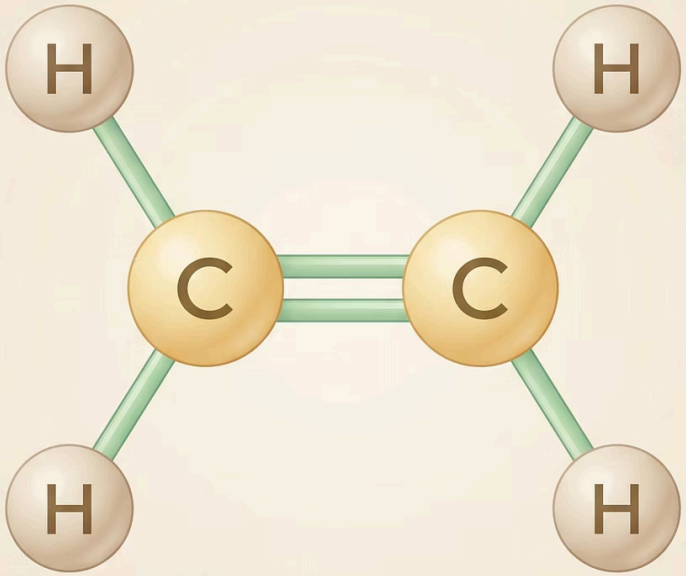
Alken Sentezi: Dehidrohalojenasyon ve Dehidratasyon

Ders Sunumu

TERADİGMA



UNSATURATED HYDROCARBON
(ETHENE C_2H_4)

Alkenler: Yapısal Kimlik

Alkenler, karbon-karbon çift bağı (C=C) içeren doymamış hidrokarbonlardır.

Endüstriyel Önemi

Petrokimyadan polimer üretimine, farmasötik sentezden biyolojik sinyal mekanizmalarına kadar merkezi bir rol üstlenecek şekilde tasarlanmışlardır.

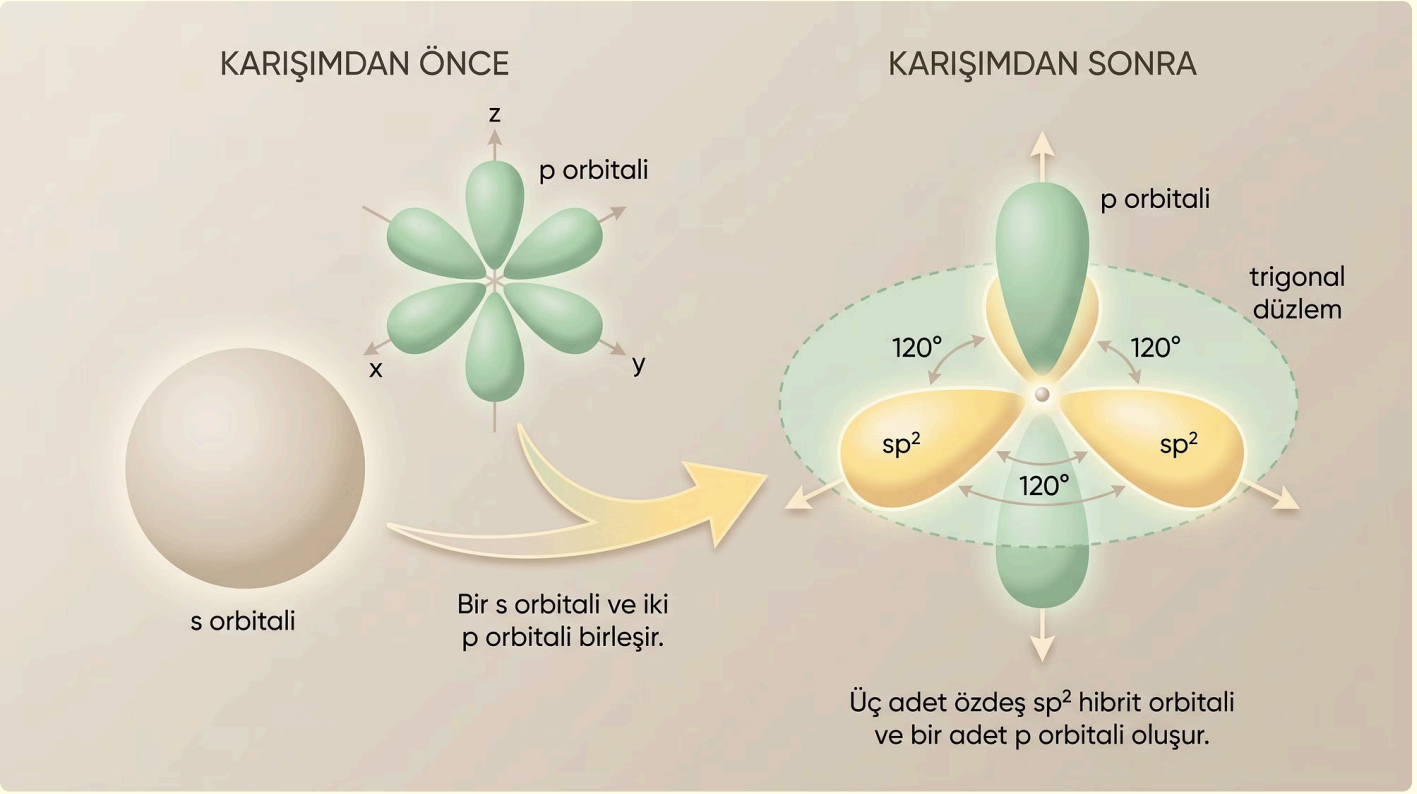
Sentez Yöntemi

Sentezleri, doymuş bir yapıdan (alkil halojenürler veya alkoller) belirli atom gruplarının uzaklaştırılması — yani **eliminasyon** — ile gerçekleştirilir.

Sürecin Karmaşıklığı

Bu dönüşüm; enerji, entropi ve geometri yasalarının hassas bir dengede işletildiği karmaşık bir süreçtir.

sp^2 Hibritleşmesi: Geometrik Zorunluluk



Alkan karbonu sp^3 hibritleşmesiyle tetrahedral geometri (bağ açısı ~109.5°) sergiler. Eliminasyon sürecinde iki komşu karbon sp^2 hibritleşmesine geçirilir.

Pi (π) Bağı

Hibritleşmeye katılmayan p orbitalleri yan yana örtüşerek pi bağını meydana getirir.

Trigonal Düzlemsel

Pi bağı, molekülü trigonal düzlemsel geometriye (120°) hapseder — atomların rastgele konumlanması bu tasarım gereği engellenir.

Elektrofillere Açık

Pi bağları sigma bağlarına göre daha zayıftır; elektron bulutları çekirdekten uzakta konumlandığı için elektrofillere karşı açık bırakılmıştır.

Eliminasyonun Termodinamiği

Eliminasyon reaksiyonları Gibbs Serbest Enerjisi denklemi üzerinden analiz edilmelidir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Entalpi (ΔH > 0)

C-H ve C-X sigma bağları kırılarak daha zayıf pi bağı oluşturulur; süreç genel olarak endotermiktir.

Entropi (ΔS > 0)

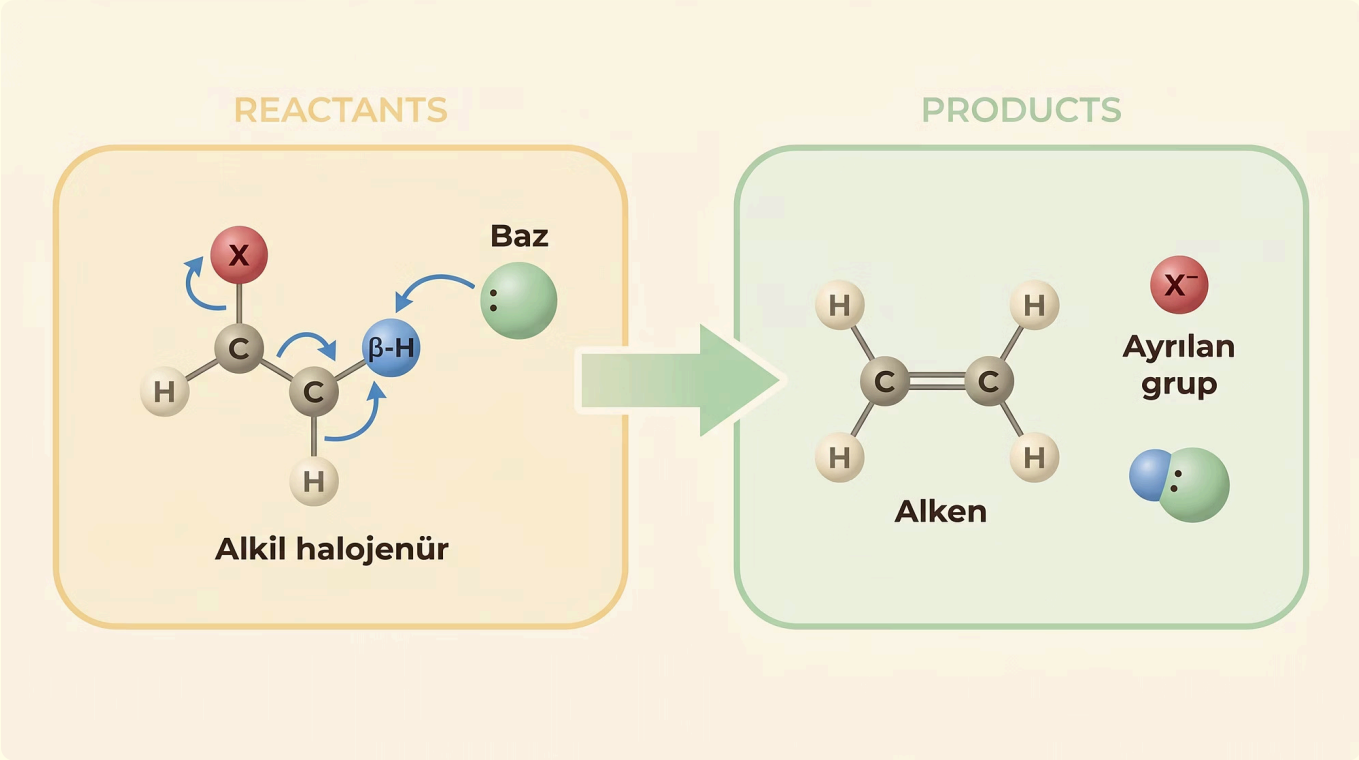
Tek molekülden iki veya daha fazla molekül oluştuğu için sistemin düzensizliği artar.

Yüksek Sıcaklık

Reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilmesi için yüksek sıcaklık uygulanır; TΔS terimi baskın hale getirilir.

> Maddenin davranışı, termodinamik yasalara tabi kılınmıştır; bu yasalar süreci tarif eder, kendisi fail değildir.

Dehidrohalojenasyon: Genel Tanım



Alkil halojenürden (R-X; X = Cl, Br, I) bir hidrojen halojenür (HX) molekülünün uzaklaştırılması işlemidir.

Halojen α-karbonundan, hidrojen ise β-karbonundan ayrılır → **β-eliminasyonu** olarak da adlandırılır.

Kullanılan bazın gücüne, substratın yapısına ve çözücü ortamına bağlı olarak E2, E1 veya E1cB mekanizmalarından biri işletilir.

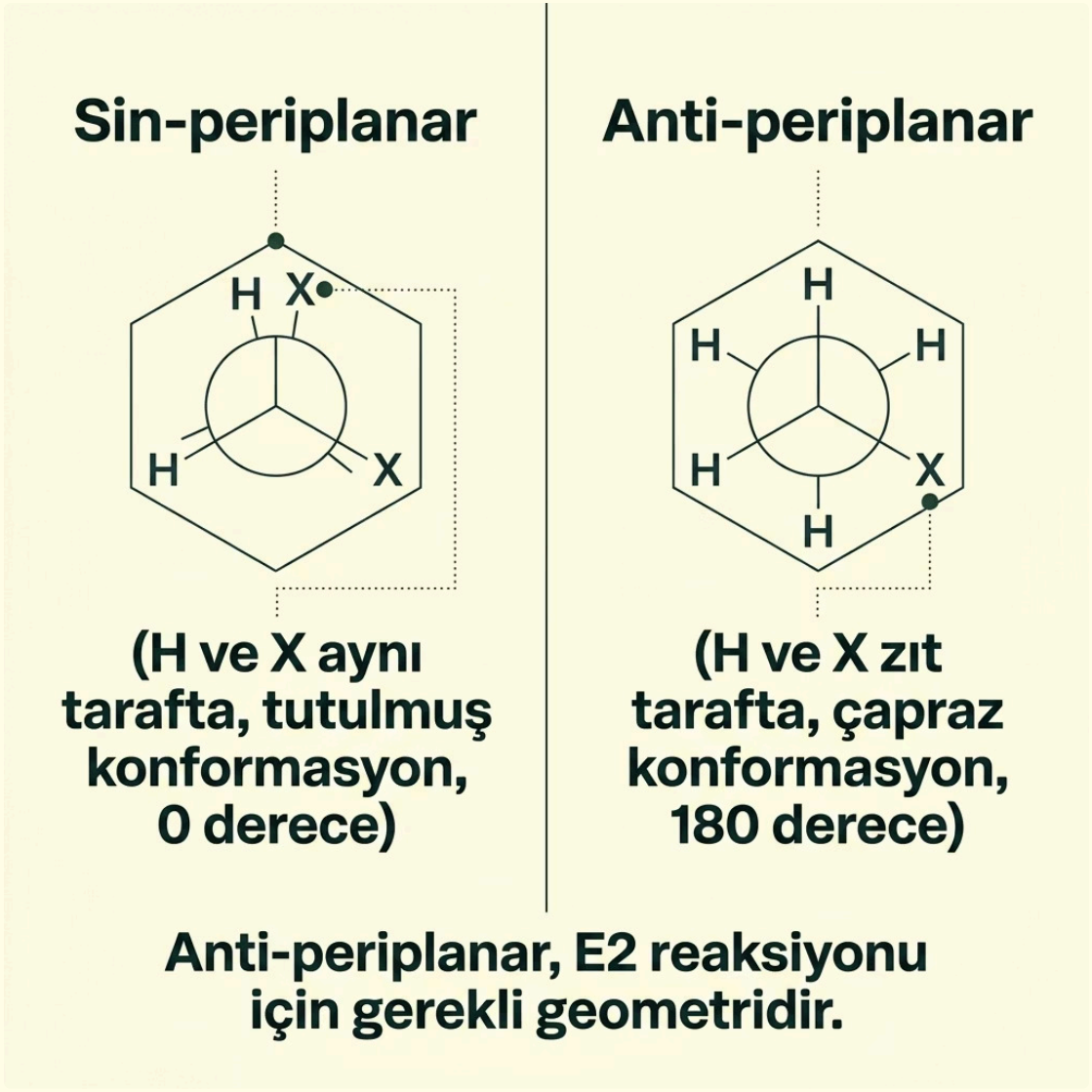
E2 Mekanizması: Eş Zamanlı Bağ Kırılması

E2, tek basamakta ve eş zamanlı (concerted) olarak yürütülen bimoleküler eliminasyondur.

$$\text{Hız} = k \cdot [\text{Alkil Halojenür}] \cdot [\text{Baz}]$$

Yüksek enerjili ara ürün (karbokasyon veya karbanyon) oluşmadan, bağlar uyum içinde koparılır ve kurulur.

Anti-Periplanar Geometri: Zorunlu Düzen



E2 reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için C-H orbitali ile C-X orbitalinin aynı düzlemde (koplaner) olması zorunludur.

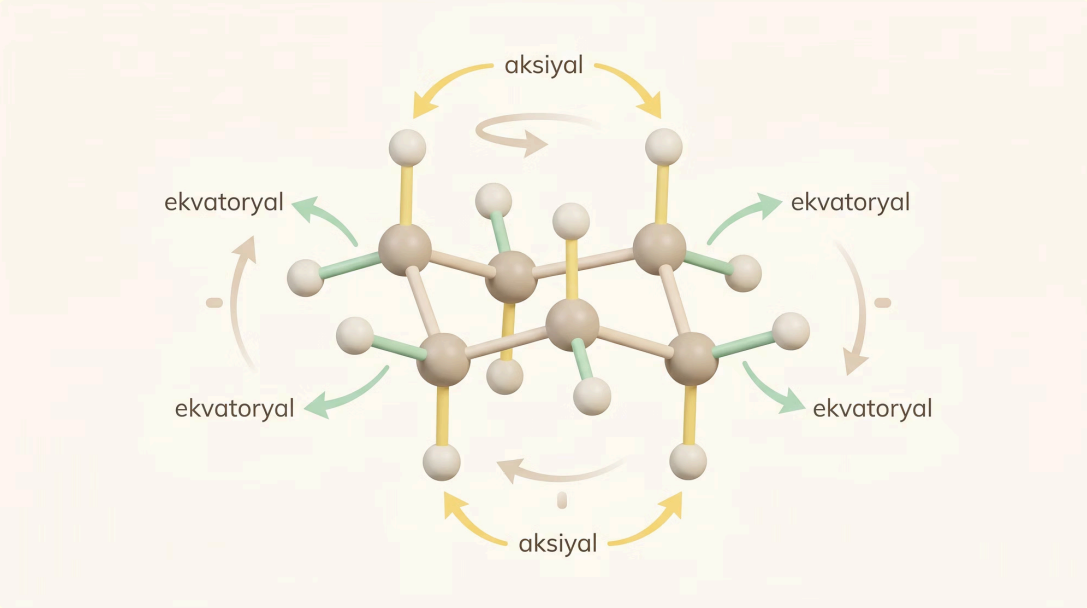
Bilimsel veriler, E2 reaksiyonunun neredeyse yalnızca anti-periplanar geometride gerçekleştiğini gösterir. Mezo-1,2-dibromo-1,2-difeniletan, baz ile muamele edildiğinde sadece (E)-izomerini verir; (Z)-izomeri oluşmaz.

> Molekül "seçim yapmaz" — belirli bir geometrik kalıba girmeye zorlandığında, bağlar o zaman kırılıp kurulabilir. Bu, maddenin üzerine nakşedilmiş bir uyum yasasıdır.

Sin-periplanar
H ve X aynı tarafta (eklips konformasyon)

Anti-periplanar
H ve X zıt taraflarda, 180° açıyla (şaşırtmalı konformasyon)

Siklohekzan Halkalarında E2: Geometrinin Belirleyiciliği



Halkalı yapılarda anti-periplanar zorunluluk daha belirgin biçimde tezahür eder.

1 Aksiyel Zorunluluk

Siklohekzan halkasında E2 eliminasyonu için ayrılan halojen ve koparılan β-hidrojenin her ikisinin de **aksiyel** konumda olması gerekir.

2 Ekvatoryal Engel

Ekvatoryal konumdaki bir halojen, komşu hidrojenlerle anti-periplanar konuma gelemediği için eliminasyona uğrayamaz.

3 Halka İnversiyonu

Halka inversiyonu gerçekleşip aksiyel konuma geçilmedikçe reaksiyon işletilemez.

E1 Mekanizması: Karbokasyon Ara Ürünü

E1, iki basamaklı unimoleküler eliminasyondur; genellikle zayıf bazların varlığında üçüncül alkil halojenürlerde görülür.

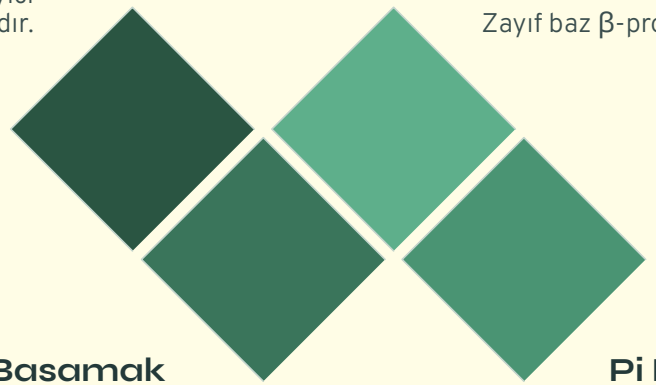
$$\text{Hız} = k \cdot [\text{Alkil Halojenür}]$$

Karbokasyon Oluşumu

Yavaş ve hız belirleyici adımdır.

İkinci Basamak

Zayıf baz β-protonu çeker.



Birinci Basamak

Halojen ayrılır, karbokasyon oluşur.

Pi Bağı Oluşumu

Hızlı gerçekleşen elimine reaksiyon.

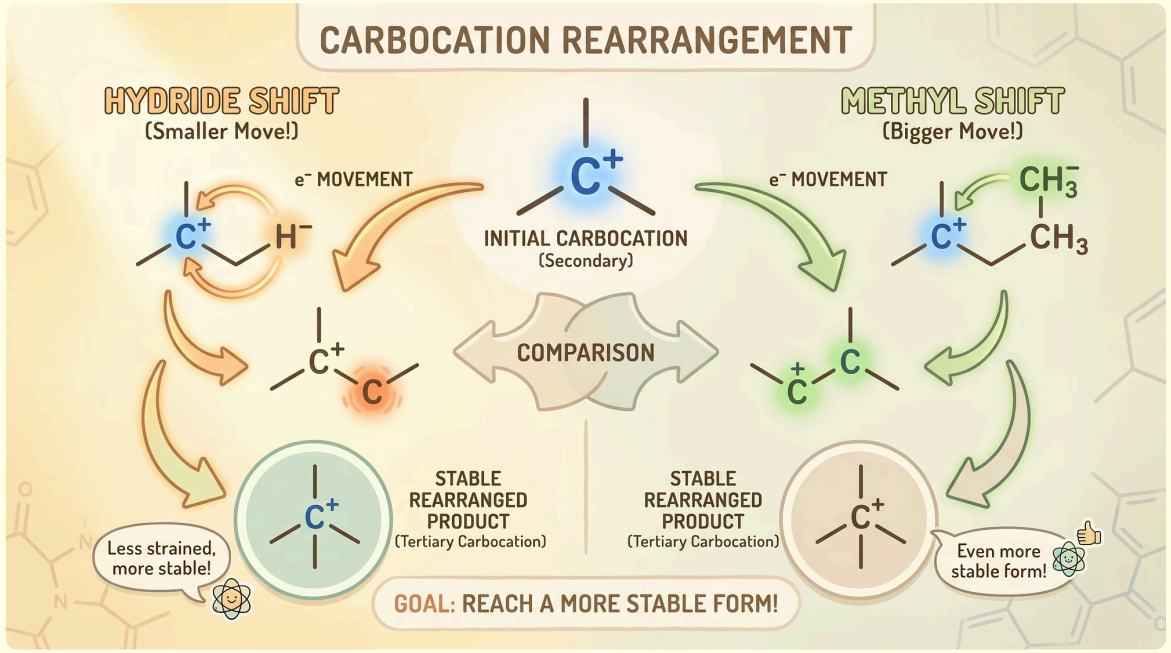
Birinci Basamak (yavaş, hız belirleyici)

Halojen bağ elektronlarını alarak ayrılır; geride karbokasyon (C^+) bırakır.

İkinci Basamak (hızlı)

Zayıf bir baz (çözücü molekülü) β-protonunu koparır ve pi bağı oluşur.

E1 Mekanizması: Yeniden Düzenlenmeler



Karbokasyon ara ürünü, E1 mekanizmasını E2'den ayıran kritik özelliği taşır.

Düşük Stereoseçicilik

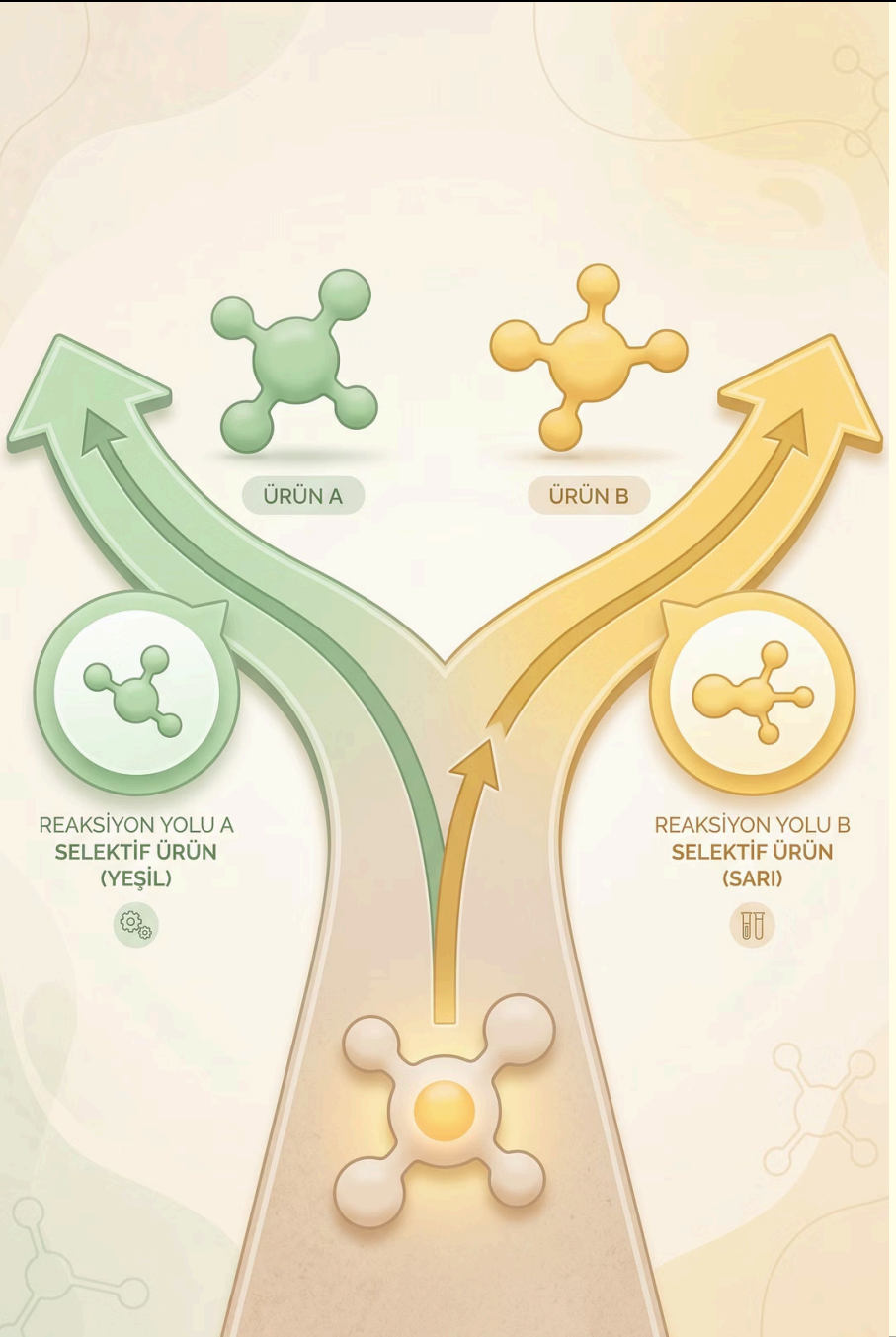
Karbokasyon düzlemsel (sp^2) yapıda olduğundan stereoseçicilik düşüktür.

Hidrür ve Metil Göçleri

Hidrür (H^-) veya metil (CH_3^-) göçleriyle daha kararlı karbokasyonlar oluşabilir.

Beklenmedik Ürünler

Bu göçler beklenmedik alken ürünlerinin sentezlenmesine yol açar.



Regioselektivite: Zaitsev ve Hofmann Ürünleri

Birden fazla β-hidrojenin bulunduğu substratlarda hangi alkenin oluşacağı termodinamik kararlılık ve sterik faktörler tarafından belirlenir.

Zaitsev Kuralı

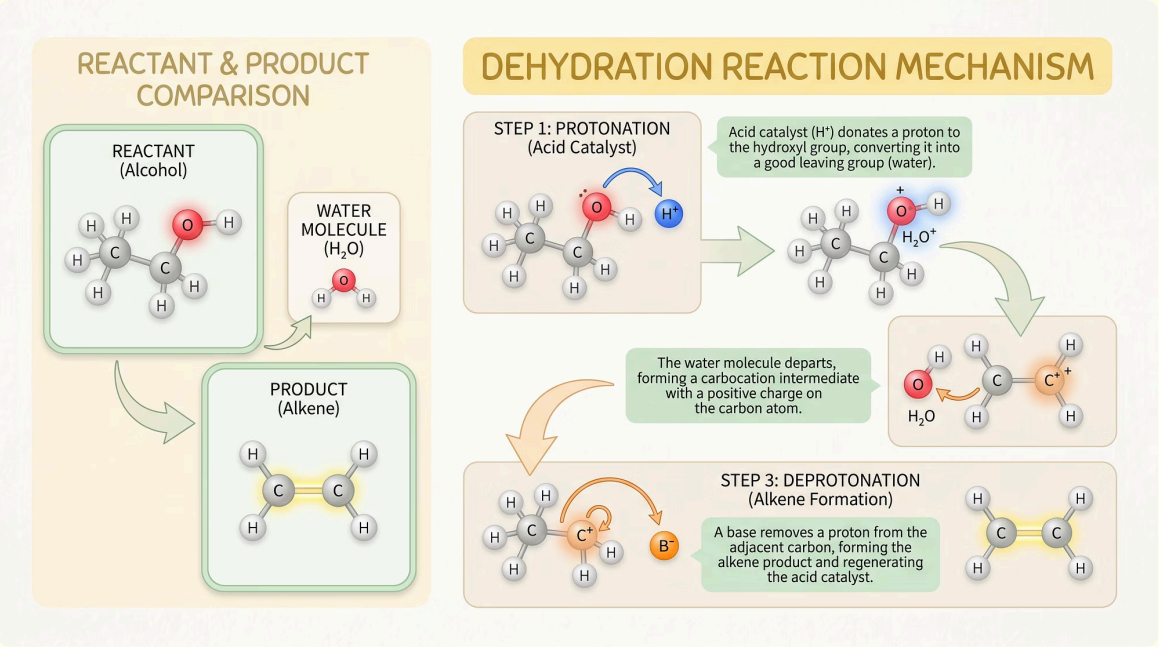
Çift bağ karbonlarına bağlı alkil grubu sayısı arttıkça alken kararlılığı artar; alkil gruplarının hiperkonjugasyon ve indüktif etkileriyle pi bağını stabilize etmesi nedeniyle daha sübstitüye alken ana ürün olur.

Hofmann Ürünü

Hacimli baz (örn. t-BuOK) kullanıldığında sterik engel nedeniyle baz daha az engelli β-protonunu koparır; daha az sübstitüye alken oluşur.

> Maddenin fiziksel yapısı (hacim) kimyasal sonucu doğrudan belirler; sistem enerji minimizasyonuna yöneltilmiş biçimde işler.

Dehidratasyon: Alkollerden Alken



Alkollerin dehidratasyonunda bir alkol molekülünden su (H_2O) çekilerek alken elde edilir.

Zayıf Ayrılan Grup

Hidroksil grubu (–OH) tek başına çok kötü bir ayrılan gruptur; ayrıldığında güçlü baz OH^- oluşturur.

Protonlama ile Aktivasyon

Asit (H^+) ile protonlama yapılarak –OH, –OH_2^+ (hidronyum iyonu) haline getirilir; su kararlı bir molekül olduğu için mükemmel ayrılan grup haline gelir.

Reaktivite Sırası

3° > 2° > 1° (üçüncül karbokasyonlar daha kararlı olduğu için üçüncül alkoller çok daha düşük sıcaklıklarda dehidrate edilir)

Dehidratasyon Mekanizması: Alkol Türüne Göre Fark

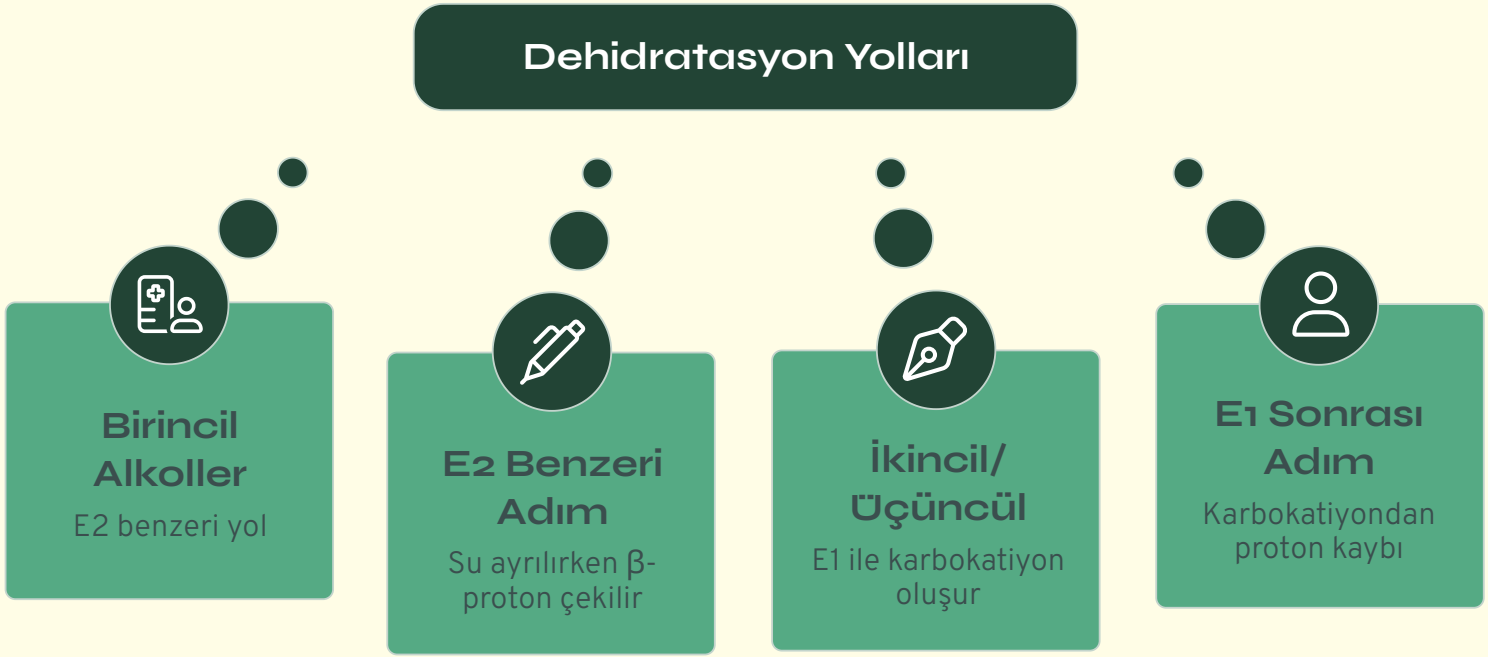
Alkol derecesi, işletilen mekanizmayı belirler.

Birincil Alkoller

E2 benzeri mekanizmayla yürür; protonlanmış alkolden su ayrılırken baz eş zamanlı β-protonunu koparır.

İkincil ve Üçüncül Alkoller

E1 mekanizması üzerinden yürür; önce su ayrılarak karbokasyon oluşturulur, ardından proton koparılır.



Dehidratasyon Katalizörleri

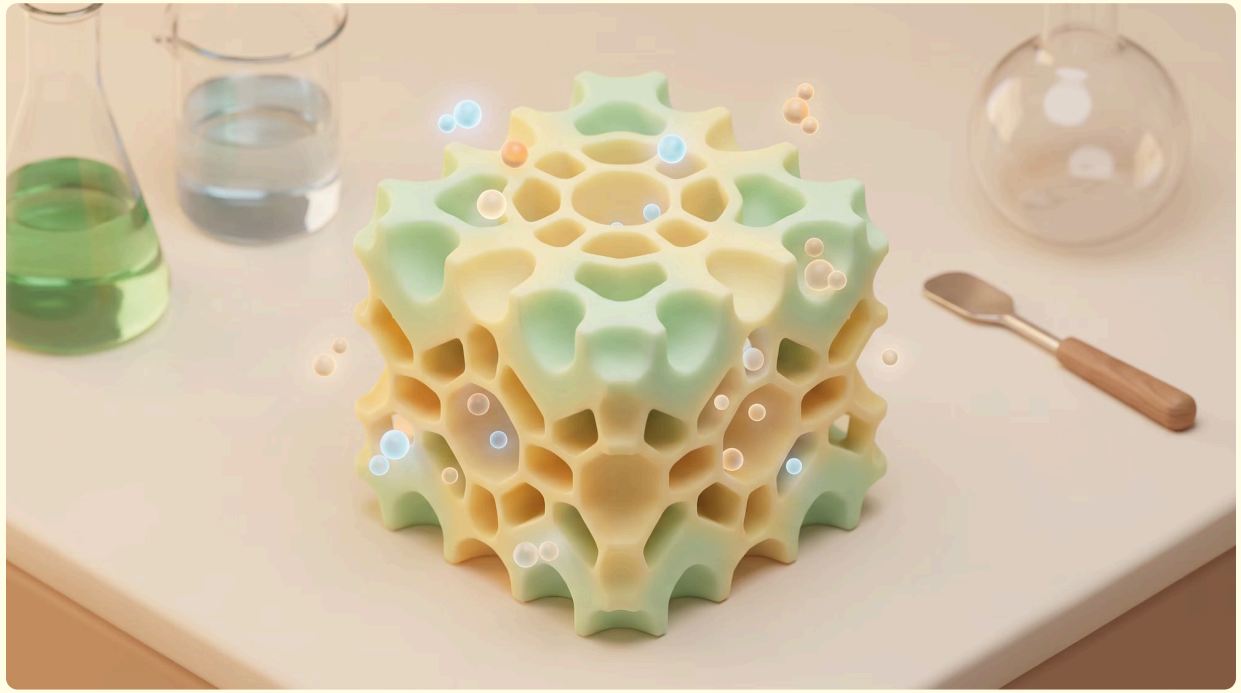
Geleneksel mineral asitlerin (H_2SO_4, H_3PO_4) yanı sıra daha seçici katalizörler geliştirilmiştir.

Metal Triflatlar

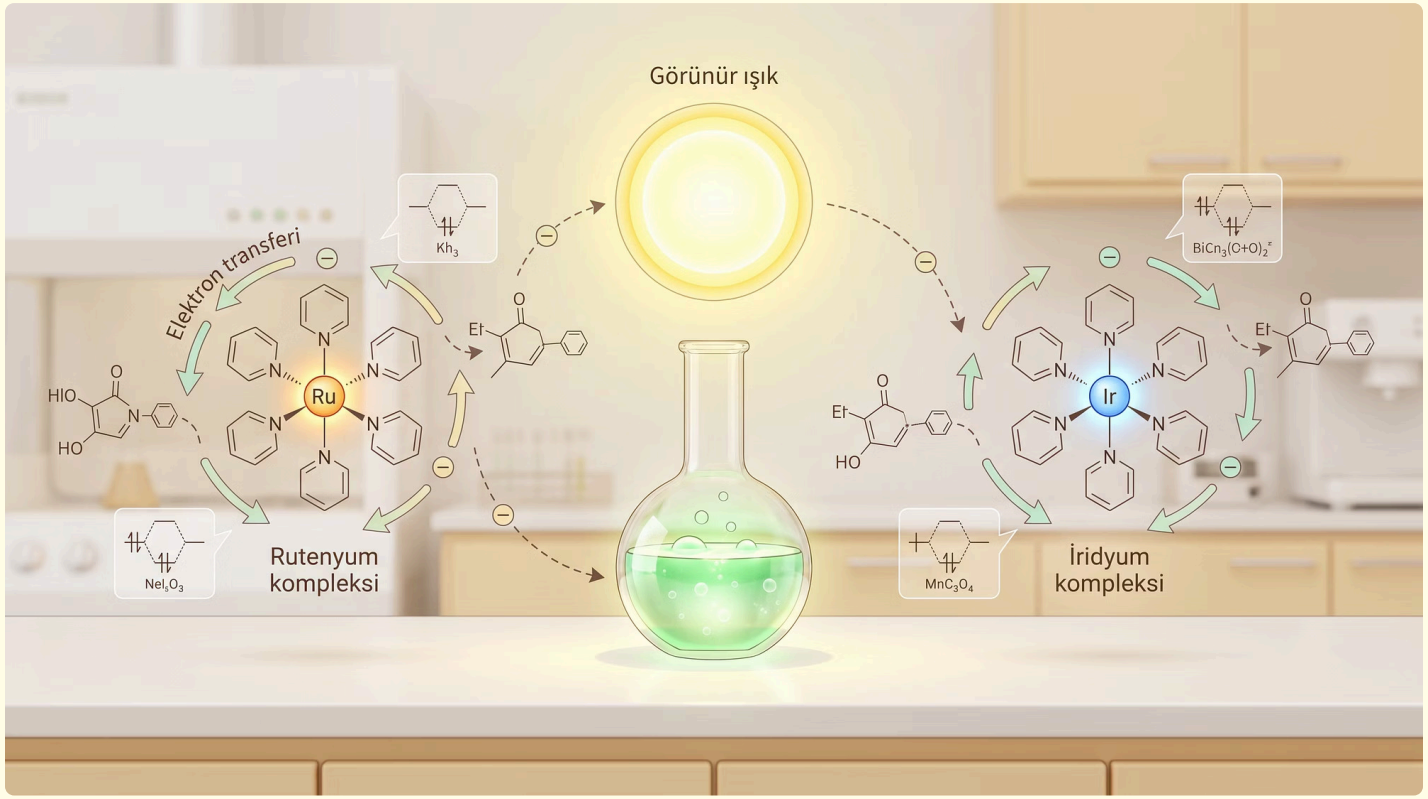
$Hf(OTf)_4$, $Ti(OTf)_4$: Lewis asidi karakteriyle hidroksil grubunu aktive eder; 140-180°C aralığında yüksek verim ve düşük yan ürün sağlar.

Zeolitler ve Killer

ZSM-5 ve asitle aktifleştirilmiş killer (Bentonit): Heterojen katalizör olarak reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilir ve tekrar kullanılabilir; Yeşil Kimya ilkelerine uygundur.



Fotoredoks Katalizi ile Dehidrohalojenasyon



Geleneksel yöntemler yüksek sıcaklık ve güçlü baz gerektirirken, fotoredoks katalizi bu koşulları değiştirmektedir.

Işık Absorpsiyonu

Ruthenium (Ru) ve Iridium (Ir) kompleksleri görünür ışık enerjisini absorbe ederek uyarılmış hale geçer ve substratla tek elektron transferi (SET) gerçekleştirir.

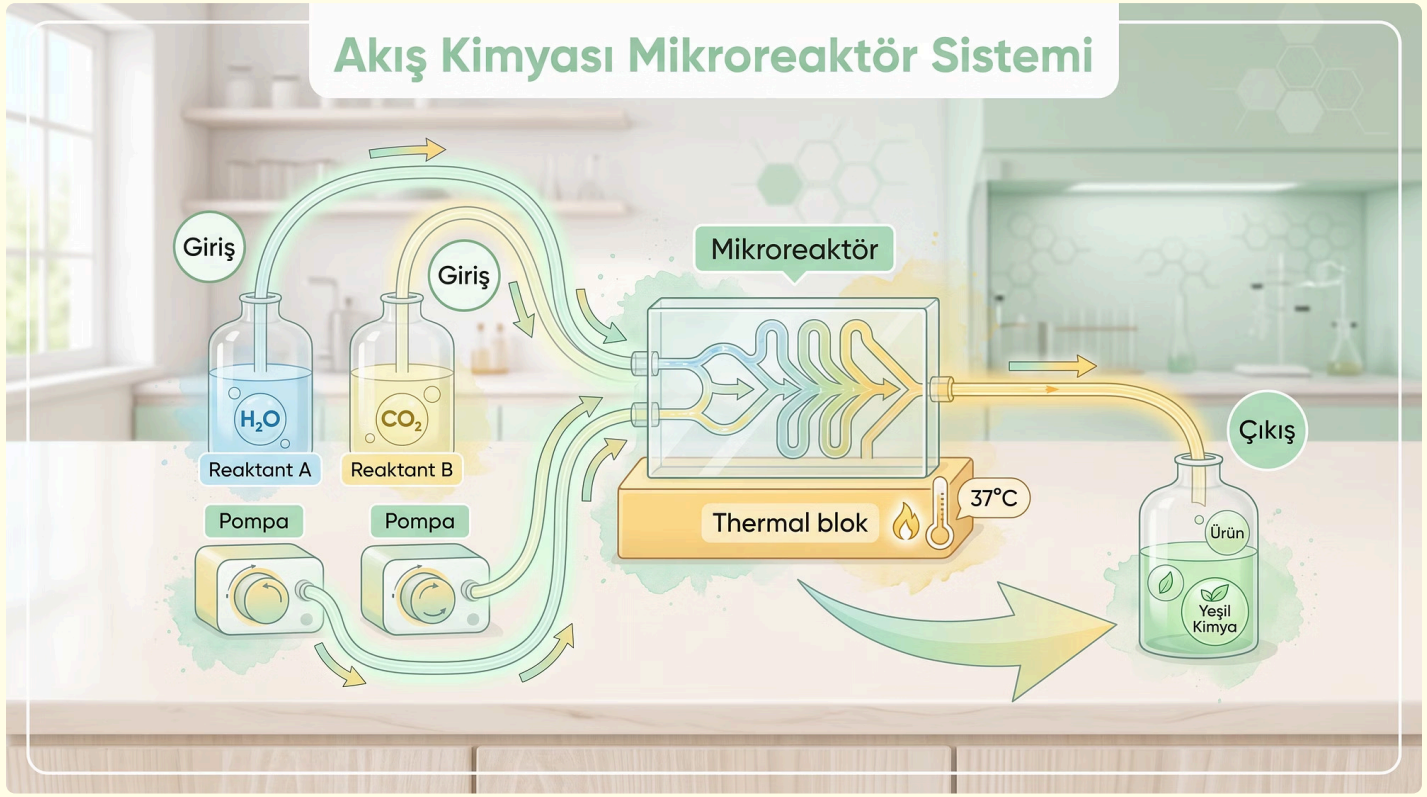
Oda Sıcaklığında Reaksiyon

Oda sıcaklığında C-X bağlarının kırılması sağlanır; radikalik mekanizma geleneksel iyonik yolla elde edilemeyen ürünlerin sentezine olanak tanır.

2018 Çalışması

Aktive edilmemiş alkil klorürlerin bile bu yöntemle indirgendiği rapor edilmiştir.

Akış Kimyası ile Dehidratasyon



Heriot-Watt Üniversitesi araştırmacıları 2024 yılında akış kimyası (flow chemistry) sistemlerinin alkol dehidratasyonundaki performansını incelemiştir.

Yüksek Verim ve Seçicilik

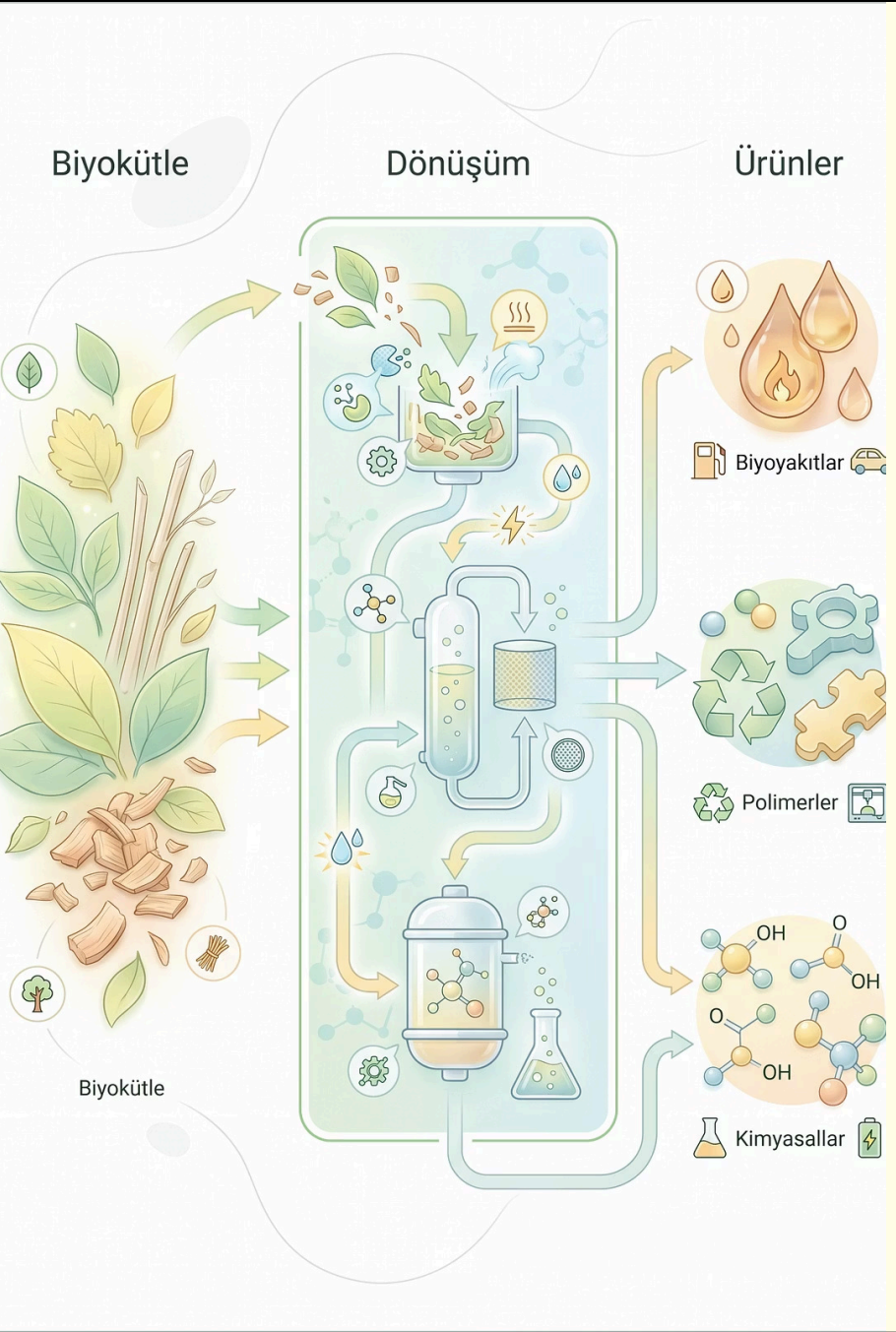
$Hf(OTf)_4$ katalizörü ile akış reaksiyonlarında kesikli (batch) sistemlere göre çok daha yüksek verim ve seçicilik elde edilmiştir.

Yan Ürün Engelleme

Oluşan karbokasyon ara ürünlerinin reaksiyon ortamında kalma süresi kısaltılarak istenmeyen yeniden düzenlenmeler ve polimerizasyon engellenir.

Saf Alken Üretimi

2-metil-1-bütanol dehidratasyonunda yan ürünler minimize edilmiş, saf alken üretimi sağlanmıştır.



Biyokütle Kaynaklı Alkollerin Dönüştürülmesi

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen alkollerin alkene dönüştürülmesi üzerine yoğun araştırmalar sürdürülmektedir.

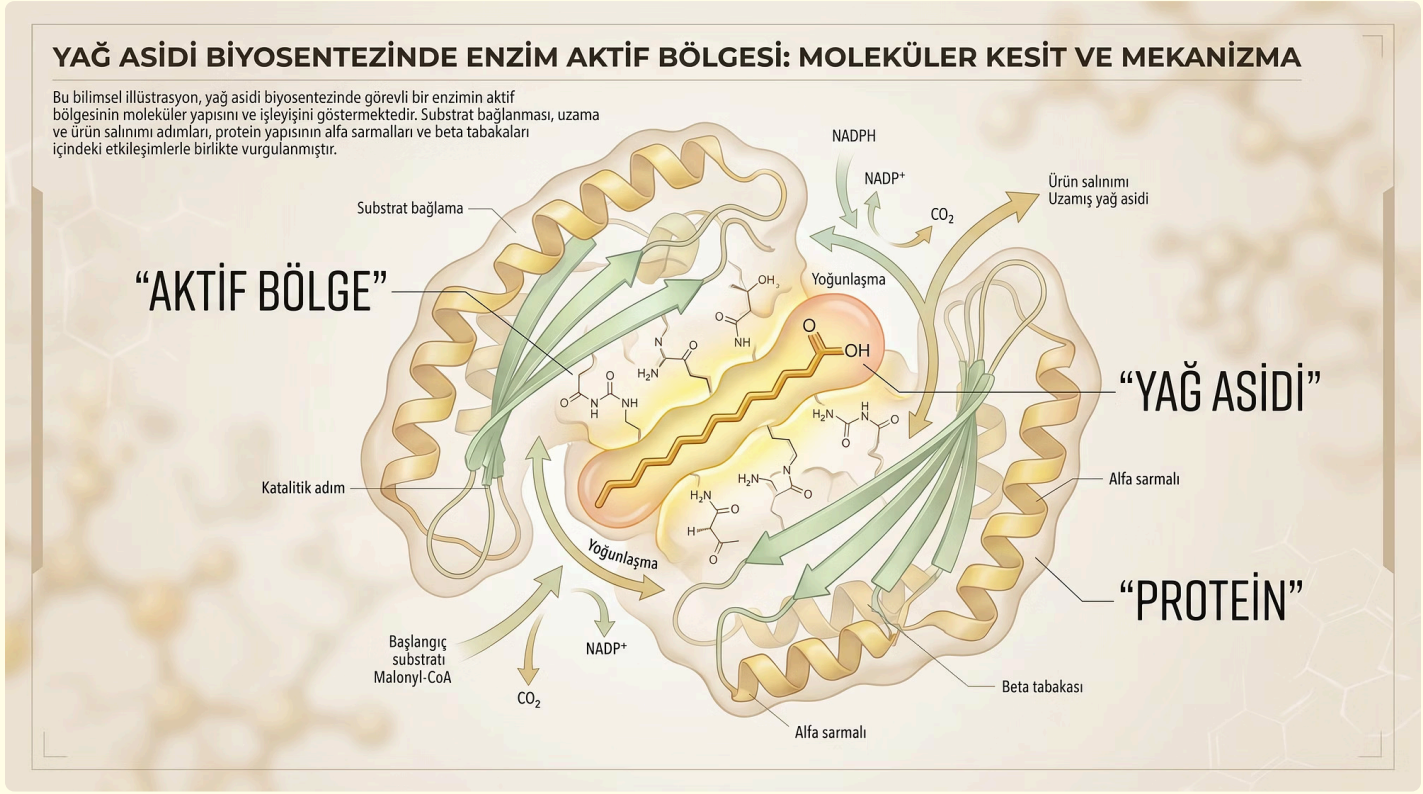
2024 Çalışması: 1-Hekzanol → Hekzen

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen 1-hekzanolün metal triflatlar eşliğinde 140-180°C'de yüksek verimle hekzene dönüştürüldüğü gösterilmiştir.

Sürdürülebilir Alken Üretimi

Bu süreç, petrol krakingine alternatif sürdürülebilir bir alken üretim rotası sunmaktadır.

Enzimatik Eliminasyon: FabA ve FabZ



Biyolojik sistemlerde eliminasyon reaksiyonları, sentetik kimyada ulaşılması güç bir hassasiyetle işletilmek üzere tasarlanmıştır.

FabA ve FabZ Enzimleri

Yağ asidi biyosentezinde görevli bu enzimler, β-hidroksiaçil-ACP moleküllerinden su çekerek trans-2-alkenleri oluşturur.

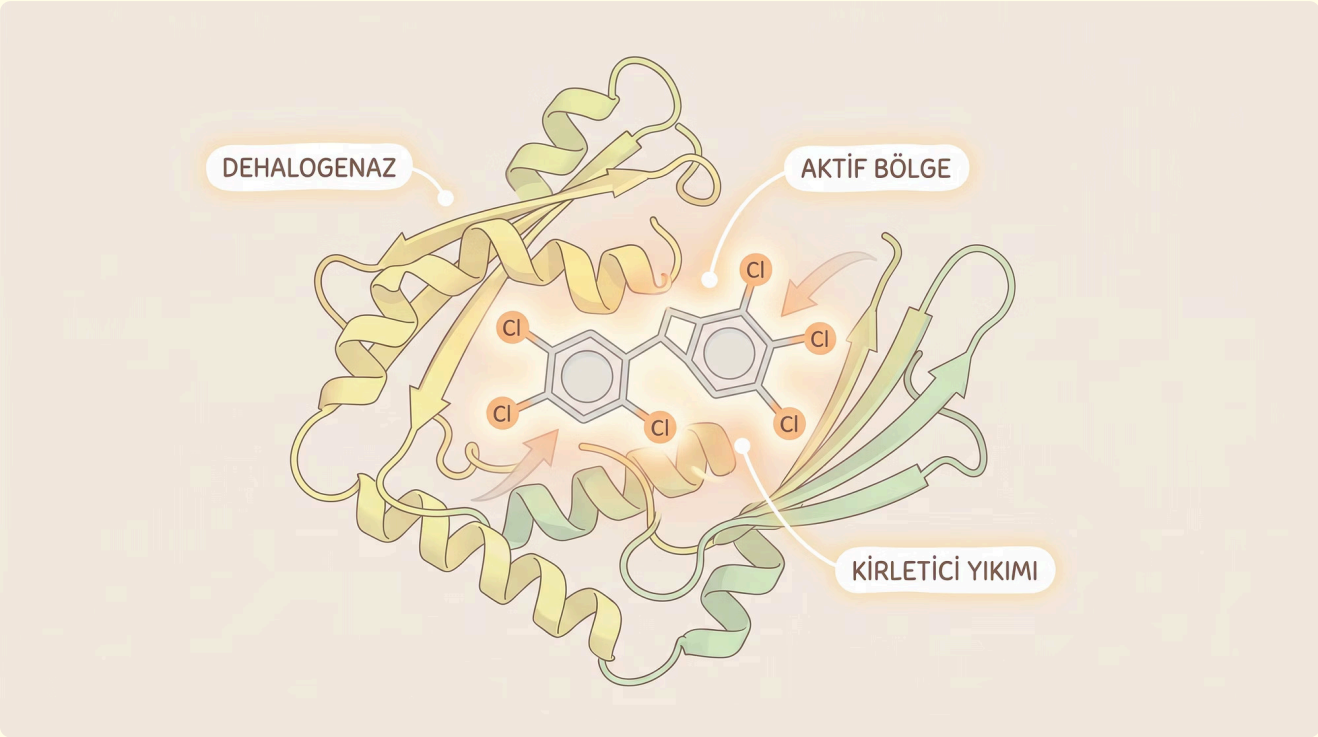
Aktif Bölge Geometrisi

Kristal yapı analizleri, enzimin aktif bölgesinin (active site) substratı mükemmel geometride tutarak reaksiyonu katalizlediğini göstermiştir.

%100 Trans Ürün

Sonuç olarak %100 trans ürün elde edilir — bu seçicilik, sentetik yöntemlerle kıyaslanamaz düzeydedir.

Enzimatik Eliminasyon: LinA Dehalojenazı



LinA dehalojenazı, HCH gibi çevresel kirleticilerin parçalanmasında görevlidir.

> Cansız atomlardan (C, H, N, O, S) oluşan bir protein yapısının, substratın hangi bağını koparacağını belirleyecek ve buna uygun bir aktif bölge oluşturacak şekilde tertip edilmesi; bu parçaların kendi başlarına bir araya geldiğini değil, belirli bir gayeyle düzenlendiğini ortaya koyar.

HCl Eliminasyonu

Enzim, molekülden HCl eliminasyonunu (β-eliminasyonu) sağlar.

Anti-Periplanar Zorlama

Substrat, E2 eliminasyonu için gereken anti-periplanar geometriye zorlanarak reaksiyon hızlandırılır.

E1 ve E2 Mekanizmalarının Karşılaştırması

Özellik	E1 Mekanizması	E2 Mekanizması
Hız denklemi	Hız = k (unimoleküler)	Hız = k (bimoleküler)
Basamak sayısı	İki basamaklı	Tek basamaklı (concerted)
Ara ürün	Karbokasyon (yeniden düzenlenme mümkün)	Yok (geçiş hali üzerinden)
Stereokimya	Seçicilik düşük	Anti-periplanar geometri zorunlu
Baz gereksinimi	Zayıf bazlar yeterli	Güçlü bazlar gerekli (OH^-, RO^-)
Substrat tercihi	3° > 2°	3° > 2° > 1°

Dehidratasyon Katalizörlerinin Karşılaştırması

Katalizör Türü	Örnekler	Çalışma Koşulları	Avantajları
Mineral asitler	H_2SO_4, H_3PO_4	>170°C (birincil alkoller)	Ucuz, yaygın
Lewis asitleri	$Hf(OTf)_4$, $Ti(OTf)_4$	140-180°C	Yüksek verim, düşük yan ürün
Katı asitler	ZSM-5, Bentonit	Değişken (gaz fazı)	Tekrar kullanılabilir, çevre dostu
Enzimler	FabZ, FabA	37°C, pH 7	Mükemmel stereoseçicilik, %100 trans ürün

Anti-Periplanar Zorunluluk: Maddenin İtaati

E2 reaksiyonlarındaki geometrik zorunluluk, maddenin keyfi ve kaotik hareket etmediğinin net bilimsel kanıtıdır.

Sonsuz Konformasyon, Tek Reaksiyon

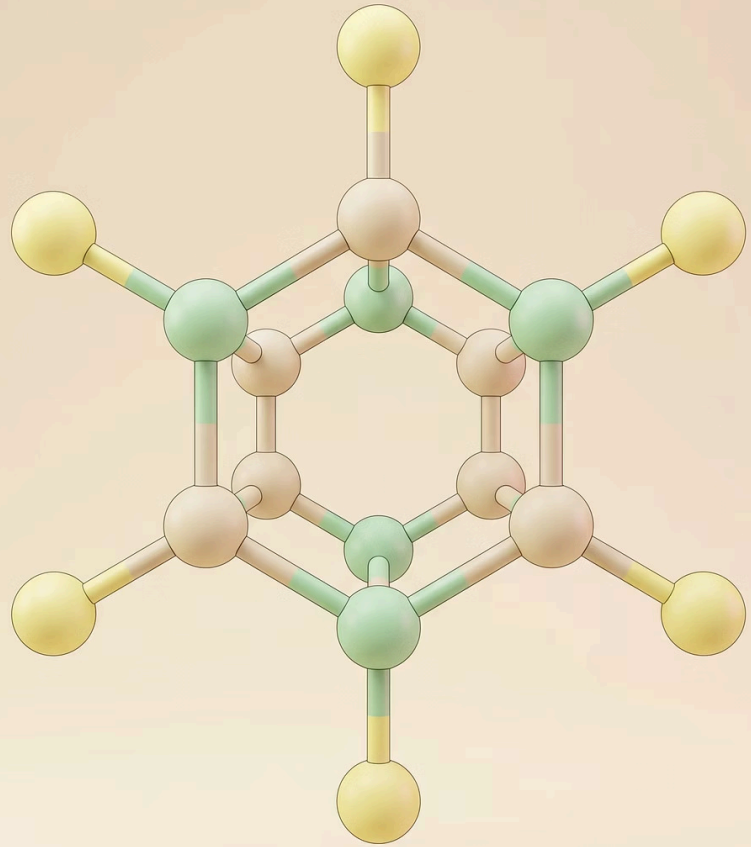
Bir molekül uzayda sayısız konformasyon alabilir; ancak reaksiyon yalnızca anti-periplanar geometride bağlar kırılıp yenileri kurulabilecek şekilde ayarlanmıştır.

Mezo Bileşiğin Kanıtı

Mezo-1,2-dibromo-1,2-difeniletan yalnızca (E)-izomerini verir; bu sonuç, molekülün bir seçim yapmadığını, geometrik ve enerjetik yasaya göre **sevk edildiğini** gösterir.

Orbital Örtüşmesi: Nakşedilmiş Yasa

Orbital örtüşmesi (orbital overlap) olarak tanımlanan bu fiziksel gereklilik, maddenin üzerine nakşedilmiş bir uyum yasasıdır.



Termodinamik Yönlendirme: Zaitsev Kuralının Ontolojisi

Zaitsev kuralı uyarınca daha kararlı alkenin oluşması, sistemin enerji minimizasyonuna yönelik bir meyille donatıldığını ortaya koyar.

Kararlılık Nedir?

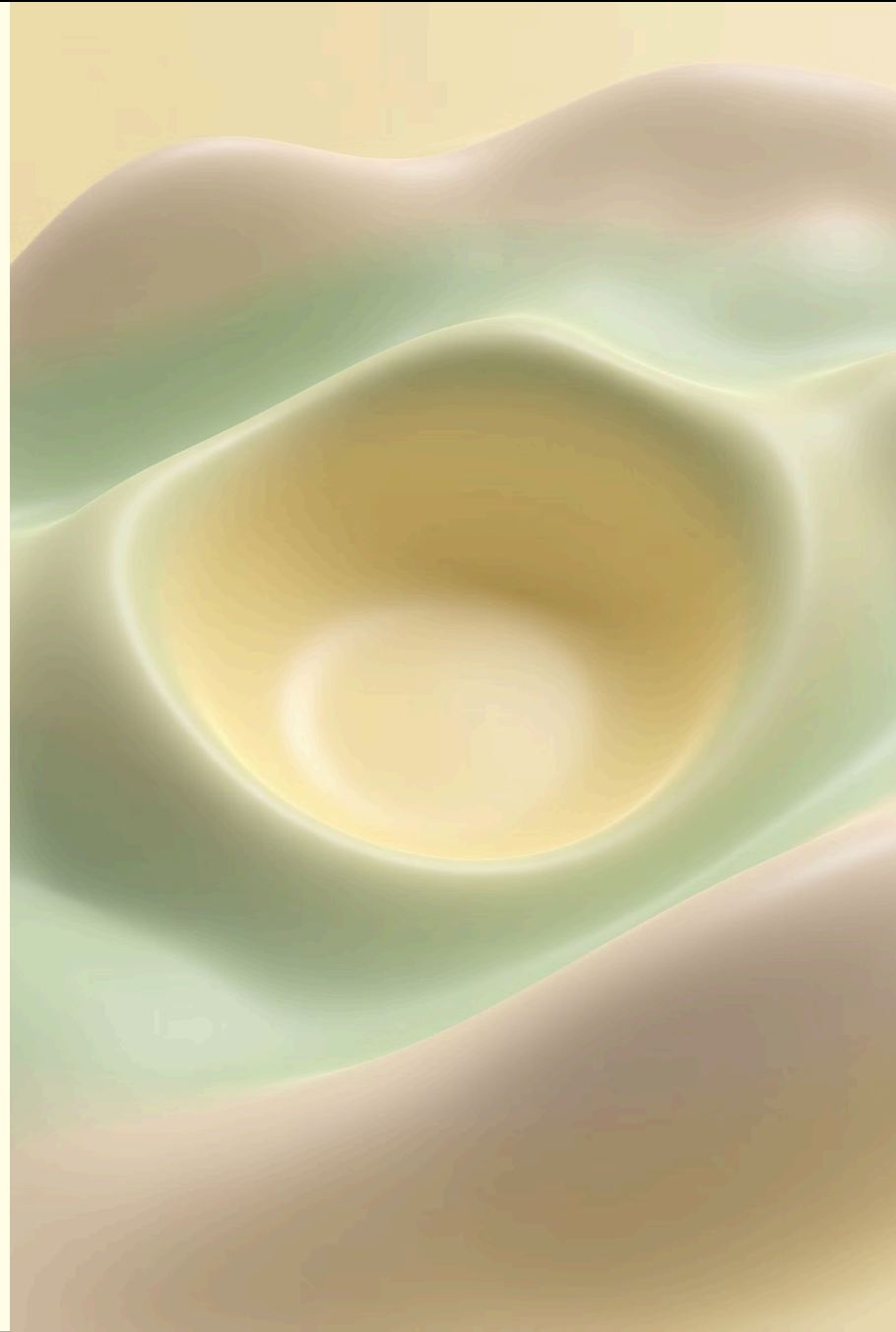
Kararlılık (stability), maddenin daha düşük potansiyel enerji seviyesinde bulunma eğilimidir.

Düzenin Tercihi

Bu eğilim, kaos yerine belirli bir düzenin (enerjetik sükûnetin) tercih edildiğine işaret eder.

Yasaların Rolü

Termodinamik yasalar bu reaksiyonu "gerçekleştirmez"; yasalar olayların nasıl gerçekleştiğini açıklayan prensiplerdir — olayları yapan güç (kudret) değildir.



Bilimsel Dildeki Ontolojik Sorunlar

Ders kitaplarında yaygın kullanılan bazı ifadeler, sürecin gerçek doğasını gizlemektedir.

"Nükleofil Saldırır" Metaforu

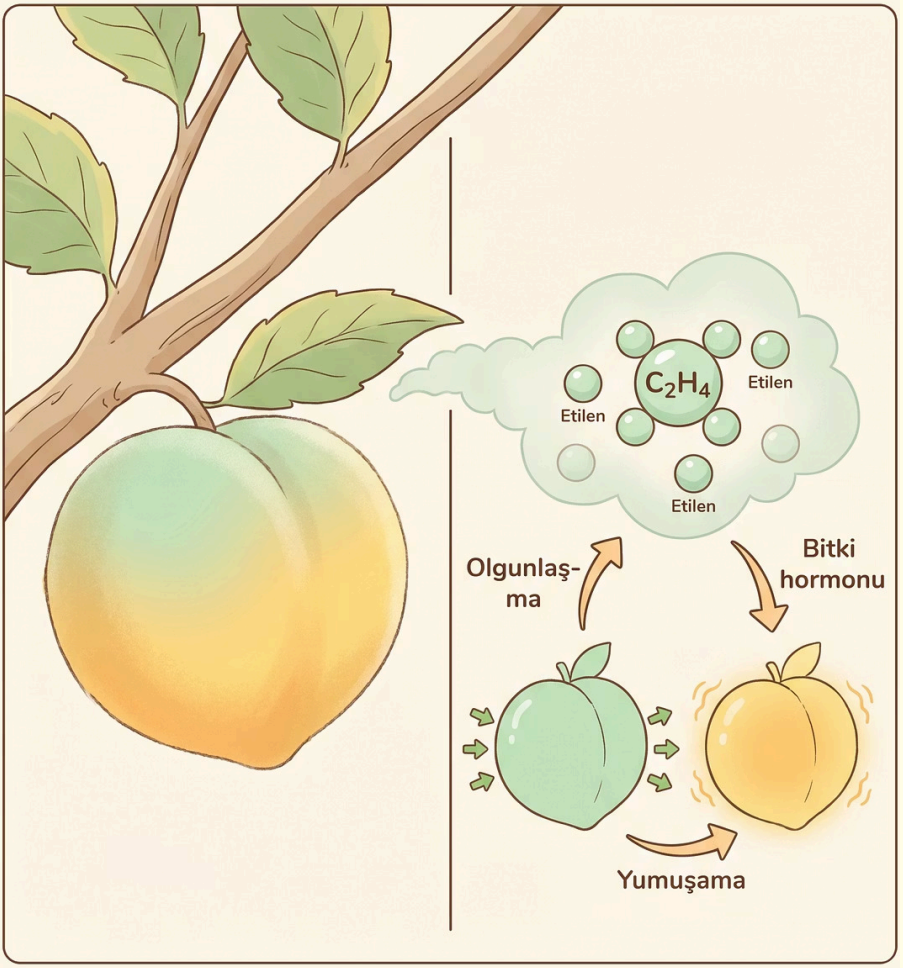
Cansız moleküllere irade atfeder; gerçekte olan, negatif elektron yoğunluğunun elektromanyetik kuvvet yasaları gereği pozitif çekirdeğe doğru çekilmesidir.

"Atomlar Kararlı Olmak İster"

Maddeye şuur yükler; sistem enerji yasalarına tabi olarak işler, atomların "isteme" yetisi yoktur.

Metaforun Sınırı

Metaforik dil öğrenmeyi kolaylaştırsa da, faili madde zannetmeye yol açmamalıdır.



Meyve Olgunlaşması
Etilen Gazı ile Tetiklenen Süreç

Hammadde ve Sanat: Etenol ile Eten

Etanol (C_2H_5OH) ile eten (C_2H_4) arasındaki fark yalnızca bir su molekülüdür; ancak ortaya çıkan özellikler tamamen farklıdır.

Etanol (C_2H_5OH)

Sıvı, suda çözünen, biyolojik sistemleri etkileyen bir maddedir.

Eten (C_2H_4)

Gaz halinde, suda çözünmeyen; polimerleşerek polietilen oluşturan ve bitkilerde meyve olgunlaşmasını tetikleyen hormon işlevi gören bir moleküldür.

> Bu yeni özellikler (hormon olma, polimerleşme) karbon atomunun çekirdeğinde gizli değildir — moleküler bütünlüğün inşa edilmesiyle verilmiştir. Hammadde (atomlar) aynıdır; ortaya çıkan sanat farklıdır.

Sentez: Alken Kimyasının İşaret Ettiği Nizam

Bu derste incelenen süreçlerden çıkarılabilecek dört temel ilke:

Hassas Geometri

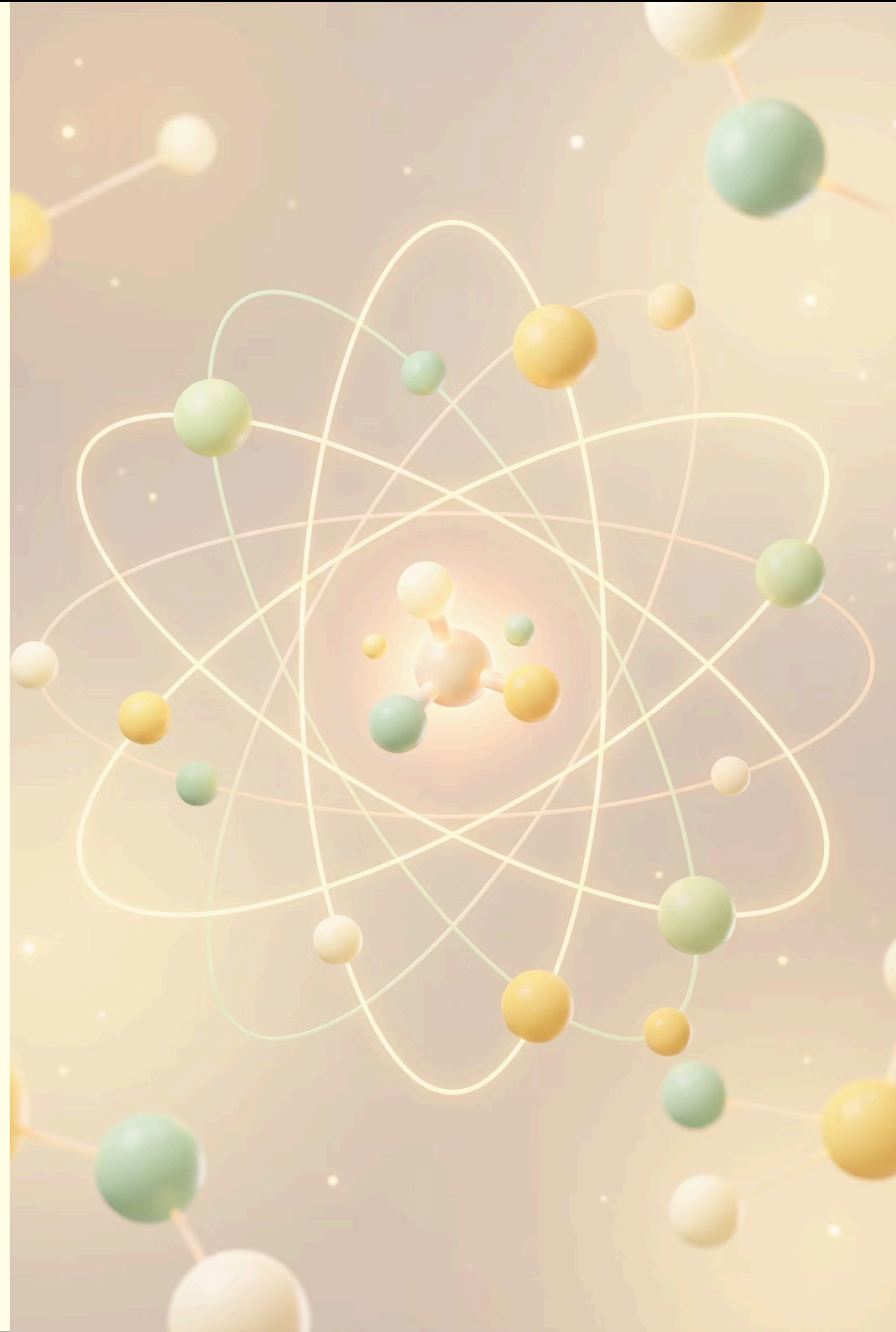
Anti-periplanar zorunluluk, atomların belirli bir uzaysal düzene göre sevk edildiğini gösterir.

Enerjetik Yönlendirme

Termodinamik yasalar, maddeyi kararlılığa (daha düşük enerji seviyesine) yöneltecek şekilde işletilir.

Katalitik Mükemmellik

Enzimlerin ve yeni nesil katalizörlerin işleyişi, potansiyelin maddede saklı olduğunu; ancak açığa çıkması için bilgi ve düzen gerektiğini kanıtlar.

Failin Doğru Tanımlanması

Yasalar süreçleri tarif eder; atomlar, orbitaller ve yasalar fail değil, ilim, irade ve kudret sahibi bir düzenleyicinin araçlarıdır.